



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **59083113 A**(43) Date of publication of application: **14.05.84**

(51) Int. Cl.

G02B 5/20
H01L 27/14
H04N 9/04
// G02F 1/13
G02F 1/133

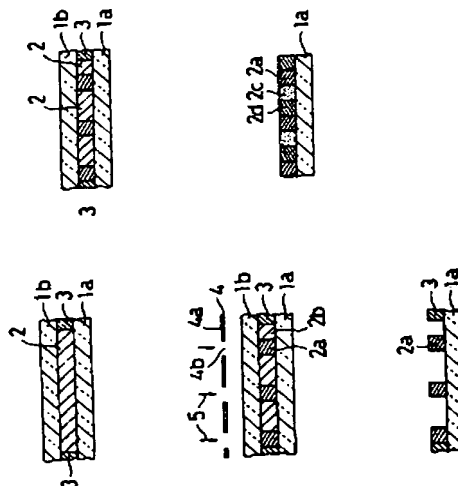
(21) Application number: **57193300**(22) Date of filing: **05.11.82**(71) Applicant: **KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD**(72) Inventor: **SAWADA KIYOSHI**
KANBE MASARU**(54) MULTICOLOR OPTICAL FILTER AND ITS PRODUCTION****(57) Abstract:**

PURPOSE: To provide an excellent spectral characteristic and durability by disposing many of ≈ 2 fine parts having the selective scattering wavelength different from each other by a wavelength in a specific range and having different compsn. on a polymer composite body.

CONSTITUTION: A soln. prepd. by dissolving a material that can form a cholesteric liquid crystal in a liquid compd. having a polymerizable unsatd. group is coated on a transparent substrate 1a and thereafter the temp. is controlled to form a layer 2 of a cholesteric liquid crystal. A transparent substrate 1b is formed thereon. UV light or the like 5 is irradiated thereon via a photomask 4 in order to cure a prescribed part. The one substrate 1b is removed and the uncured part 2b is removed, allowing the cured part 2a to remain. A monomer soln. of a cholesteric liquid crystal which can exhibit the selective scattering wavelength different from that in the part 2a and has a different compsn. is coated thereon and the temp. is controlled to cure partially the same by utilizing a photomask. The three cured liquid crystal parts, i.e., the fine parts 2a, 2c

and 2d having the selective scattering wavelengths different from each other by 50W 300nm are formed by repeating the above-mentioned operation.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—83113

⑤ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
G 02 B 5/20 7370—2H
H 01 L 27/14 6819—5F
H 04 N 9/04 8321—5C
// G 02 F 1/13 7448—2H
1/133 1 0 1 7348—2H

⑬ 公開 昭和59年(1984)5月14日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 多色光学フィルター及びその製造方法

⑯ 発明者 神戸勝

日野市さくら町1番地小西六写
真工業株式会社内

⑰ 特 願 昭57—193300

⑱ 出 願 昭57(1982)11月5日

⑲ 発明者 澤田潔

日野市さくら町1番地小西六写
真工業株式会社内

⑳ 出 願 人 小西六写真工業株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番
2号

㉑ 代理人 弁理士 坂口信昭 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

多色光学フィルター及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 可視光線を選択的に散乱しうるラセンピッチを有するコレステリック液晶を固定化して成る可視光散乱ポリマー複合体を用いた多色光学フィルターにおいて、該ポリマー複合体に選択散乱波長が50～300nm異なり、かつその組成も異なる二つ以上の微細な部分を多数配設して成ることを特徴とする多色光学フィルター。

(2) 基板上にコレステリック液晶を形成し得る物質を少なくとも1個の重合性不飽和基を有する液状化合物に溶解したものを塗布した後、一つの微細な部分を重合させた後、未重合の部分を除去し、次いで組成の異なるコレステリック液晶を形成し得る物質を少なくとも1個の重合性不飽和基を有する液状化合物に溶解したものを塗布し、一つの微細部分を重合させることを繰り返すことにより、選択散乱波長が50～300

nm異なり、かつその組成も異なる二つ以上の微細な部分を形成することを特徴とする多色光学フィルターの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はストライプフィルター、モザイクフィルター等の多色光学フィルターおよびその製造方法に関する。

従来、カラー撮像管、カラーの電荷結合素子(CCD:チャージカップルドデバイス)および電荷注入素子(CID:チャージインジェクションデバイス)等のカラー固体撮像素子等に用いられるストライプフィルター又はモザイクフィルターとしては干渉フィルター型又は色素フィルター型が知られている。前者の干渉フィルター型のカラーフィルターでは分光特性において優れているが、製造工程が非常に複雑であり、例えば微細なパターンを有するカラーフィルターでは、工程を2色あるいは3色と繰り返して製造されるため、生産性が悪く、高価なものになるという欠点を有していた。

一方、後者の色素フィルター型のカラーフィルターでは透明基板上に塗布乾燥した透明な膜をフォトリソグラフィ等により部分的に染色を繰り返して製造する方法が採られているが、この場合にも微細な2色あるいは3色以上のパターンを有するカラーフィルターの製造は複雑であるという欠点を有しており、さらにこのタイプのカラーフィルターの分光特性は色素の分光吸収により決まり、色素の色に依りや染料の拡散等により分光特性の点において、干渉フィルター型のカラーフィルターのそれより劣っているのが現状である。また色素の光退色等が原因となり耐久性においても問題があつた。さらにいずれのタイプのカラーフィルターにおいても可撓性に富むものは少なく、一定の形状のものしか製造できないという欠点を有していた。

本発明者らは上記欠点を解決するため鋭意研究を重ね、特開昭56-139506号公報に記載の技術に着目した。当該公報には、コレステリック液晶をポリマーにより固定化する技術が記載さ

の微細な部分を重合させた後、未重合の部分を除去し、次いで組成の異なるコレステリック液晶を形成し得る物質を少なくとも1個の重合性不飽和基を有する液状化合物に溶解したものを塗布し、一つの微細部分を重合させることを繰り返すことにより、選択散乱波長が50〜300nm異なり、かつその組成も異なる二つ以上の微細な部分を形成することを特徴とする多色光学フィルターの製造方法によつて達成される。

以下、本発明に係る多色光学フィルターの製造方法の好ましい実施態様を添付図面に基つき説明する。

先ず第1図に示すように、透明基板1a上にコレステリック液晶を形成し得る物質を、少なくとも1個の重合性不飽和基を有する液状化合物中に溶解した溶液（以下、コレステリック液晶モノマー溶液という。）を塗布した後、温度を制御して所定のラセンピッチを有するコレステリック液晶の状態にした層2を形成し、さらにその上に透明基板1bを形成する。第1図において3はスペー

レ、又光学フィルターへの応用の可能性も記載されている。しかし、微細パターンによる多色光学フィルターの構成については示唆さえされておらず、上記欠点を何ら解決できないことが判明した。

そこで本発明者らはさらに研究を重ね、本発明を完成するに至つたものである。

本発明の目的は、分光特性においてすぐれ、又耐久性も十分にあり、さらに製造が簡単な優れた多色光学フィルター及びその製造方法を提供することにある。

本発明の上記目的は可視光線を選択的に散乱しうるラセンピッチを有するコレステリック液晶を固定化して成る可視光散乱ポリマー複合体を用いた多色光学フィルターにおいて、該ポリマー複合体に選択散乱波長が50〜300nm異なり、かつその組成も異なる二つ以上の微細な部分を多数配設して成ることを特徴とする多色光学フィルター、及び基板上にコレステリック液晶を形成し得る物質を少なくとも1個の重合性不飽和基を有する液状化合物に溶解したものを塗布した後、一つ

サーであり、2枚の透明基板（例えばガラス基板）1a, 1bを所定間隔に配設している。なお、上記層2を上下に挟む場合にコレステリック液晶のコレステリック軸がガラス面に垂直に配向した状態をとり、この状態で微細部分からなるパターン（以下、微細パターンという。）を書き込むのが好ましい。

次いで第2図に示すように所定の部分を硬化するために遮光部4aと透光部4bから成るフォトマスク4を介して、紫外線等5を所要時間、例えば数分間照射する。同図において、2aは硬化した部分、2bは未硬化の部分を示す。

次に第3図に示すように一方の透明基板1bをはずし、未硬化の部分2bを除去し、硬化した部分2aを残す。その後、第4図に示すように2aの部分とは異なる選択散乱波長を示し得る先のコレステリック液晶モノマー溶液とは組成の異なるコレステリック液晶モノマー溶液を塗布し、所定の選択散乱波長を示すように温度制御し、フォトマスク（図示せず）を利用して部分硬化せしめる。

この操作を繰り返すことにより所定の微細パターンを有する本発明に係る多色光学フィルターを製造する(第5図参照)。第5図において2a, 2c及び2dは名々選択散乱波長が50~300nm異なる三つの微細部分であり、各々硬化した液晶部である。

本発明に係る多色光学フィルターの製造方法に用いられる基板は、製造時に重合に使用する電磁波に対して、電磁波を照射する側において適度な透明性があればいかなるものも使用出来、例えばガラス、石英、プラスチック、金属板等が使用可能であり、またその形態も板状体、シート状体あるいはフィルム状体であつてもよい。さらに直接多色光学フィルターを固体撮像素等の任意の素子の上において形成してもよい。

本発明の製造方法により製造した多色光学フィルターは、製造時に使用した上記の1又は2枚の基板から分離しても使用可能なものであり、従来の製造方法によつて製造される多色光学フィルターと異つて、可撓性に富むという優れた性能も有

て使用してもよい。また重合時の温度にゆらぎを持たせて吸収の幅を広げて使用してもよい。

本発明においては、上記のように二つ以上の微細パターンが形成されるが、そのパターンを構成する色の選択散乱波長は各々50~300nm異なつてゐる。例えば、イエロー、マゼンタ、シアンの3色によつて微細パターンを形成する場合の選択散乱波長は例えば各々400~500nm、500~600nm、600~700nm、最大300nm異なつてゐる。このようにイエローとシアンでは最大300nm異なつてゐるため色相の濁りを生じないという効果を発揮する。

本発明において用いられるコレステリック液晶を形成し得る物質としては、合成ポリベブチドやセルロース誘導体が挙げられる。合成ポリベブチドとしてはポリ(L-グルタミン酸)、ポリ(L-アスパラギン酸)、ポリ(D-グルタミン酸)、ポリ(D-アスパラギン酸)等のポリアミノ酸やこれらのエステルが好ましい。特に好ましいポリグルタミン酸エステルやポリアスパラギン酸エス

ている。

本発明による多色光学フィルターは必要に応じて光学性能が同一のものまたは異なるものを2枚以上組み合わせて使用してもよい。

本発明における二つ以上の微細な部分(微細パターン)の線幅は、多色光学フィルターの使用目的に応じて決定される。一般的には1μm以上で100μm以下であるが、好ましくは2μm以上で50μm以下が好適である。これは本発明の目的が分光特性の優れた高性能な色分離用カラーフィルターの提供にあるからである。なおCCD等のカラー固体撮像素子に利用される時は3μm以上で20μm以下が好ましく用いられる。

本発明において選択散乱波長は使用目的に応じて決定される。一般的にはイエロー、マゼンタ、シアンの3色の組み合わせか、ブルー、グリーン、レッドの3色の組み合わせが好ましい。また目的によつては1つの選択散乱波長に対する吸収がシャープすぎる場合があり、この場合には1つの色を実現するのに2つ以上の微細パターンを組み合わせ

テルとしてはこれらの酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシルエステル、シクロヘキシルエステル、ベンジルエステル等が挙げられる。セルロース誘導体としては、ハイドロキシプロピルセルロース、酢酸セルロース、アセトキシプロピルセルロース等が特に好ましい。またネマチック液晶性を示す物質にキラルな化合物を添加することにより、コレステリック液晶を形成し得る場合にも、本発明でいうコレステリック液晶を形成し得る物質として使用することが可能である。

本発明において用いられる少なくとも1個の重合性不飽和基を有する化合物としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート等のアクリル系モノマー、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等のメタクリル系モノマー、ジエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコ

ールジアクリレート、1,4-ブタンジオールアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール-400ジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等の多官能性アクリル系モノマー、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコール200ジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート等の多官能性メタクリル系モノマーやスチレン、置換スチレン等のスチレン系モノマー、アクリルアミド、置換アクリルアミド、アクリロニトリル等のモノマーが挙げられる。

本発明はコレステリック液晶を形成し得る物質

剤がすべて使用可能で、例えばベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンジルサルファイド、ブタンジオン、ベンゾイン、ベンゾインイソブチルエーテル、カルバゾール、ベンジル、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、フルオレノン等が挙げられ、この際重合促進剤としてジメチルアミノエタノール、NN-ジメチルアニリン等の第三級アミンやトリフェニルホスフィン等を併用してもよい。

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが本発明の実施態様はこの実施例にのみ限定されないことはいうまでもない。

(実施例)

ポリ(γ-ブチル-L-グルタマート)とトリエチレングリコールジメタクリレートを53:47で混合した溶液に、ベンゾフェノンとジメチルアミノエタノールをそれぞれ2重量%加えた溶液を、100μmのポリエチレンスペーサーを介して石英ガラス2枚の間に挟み、フォトマスクを使用し

を少なくとも1個の重合性不飽和基を有する液状化合物中に溶解したコレステリック液晶組成物を利用しているが、この両者の混合比(P)は温度とともに重合後のコレステリック液晶のラセンピッチつまり選択散乱波長に大きく影響をおよぼす。

本発明の色相が異なる微細パターンを有する多色光学フィルターを形成するためには、この選択散乱波長が可視光領域に存在する必要がある、またコレステリック液晶を形成し得る物質のモノマー溶液に対する溶解度の低温限界とモノマーの重合可能の高温限界が存在するため混合比(P)には上限と下限があり、通常0.25(2:8)から4(8:2)の間で選択される。

本発明の製造方法における重合は電子線、紫外線、可視光線等によりフォトマスクを用いて行なう方法の他に前記電磁波を走査するなどの方法で所定の部分のみ硬化(固定化)させて微細なパターンを形成する方法を用いてもよい。

上記重合の際に必要な場合は光増感剤を使用してもよい。光増感剤としては通常使用される光増感

て、500W超高圧水銀灯〔ウシオ電機(株)製〕を20℃で1分間照射することにより、イエローの微細パターンを形成した。

次に未重合部分をアセトンにより流し、先の溶液の混合比を42:58にした溶液で同様にして20℃でマゼンタの微細パターンを形成した。さらにフォトマスクを変更して温度を30℃にした後に同様にしてシアンの微細パターンを形成し、本発明の多色光学フィルターを製造した。このようにして形成された多色光学フィルターの1つの微細なストライプパターンの幅は約30μmであった。

本発明によれば、このように非常に簡単に微細パターンを有する多色光学フィルターが製造できる。この時製造時の温度範囲が狭くコントロールが容易であるという効果を発揮する。このように製造した多色光学フィルターの分光特性は従来の色器型の多色光学フィルターに比較して優れており、また耐久性、可撓性の点においても優れていた。

4. 図面の簡単な説明

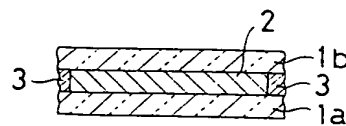
第1図～第5図は本発明に係る多色光学フィルターの製造工程の好ましい実施態様を示す概略断面図である。

図中、1は透明基板、2はコレステリック液晶層、3はスペーサー、4はフォトリソマスク、5は紫外光等を示す。

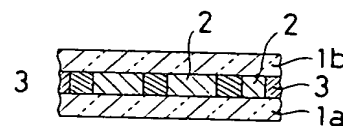
特許出願人 小西六写真工業株式会社

代理人 弁理士 坂口 信昭
(ほか1名)

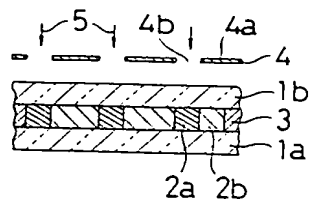
第 1 図



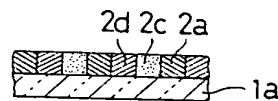
第 4 図



第 2 図



第 5 図



第 3 図

